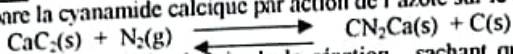


## EXERCICES DE THERMOCHEMIE : Equilibres chimiques

### Exercice 1

On prépare la cyanamide calcique par action de l'azote sur le carbure de calcium :



Calculer la variation d'enthalpie de la réaction, sachant que la pression d'équilibre est de 65 mm de Hg à 1115°C et de 125 mm de Hg à 1160°C.

### Exercice 2

Pour l'équilibre  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}$ , la constante d'équilibre  $K^\circ$  vaut 10 à 817 °C. A cette température, et sous une pression de 1 bar, quelle sera la composition de la phase gazeuse lorsque l'on réduit du gaz carbonique par un excès de carbone ?

On donnera les pressions partielles de CO et de CO<sub>2</sub>.

### Exercice 3

On effectue la réaction :  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , dans un solvant qui ne participe pas à la réaction.

- Si l'on part d'un mélange équimolaire d'ester et d'eau, à l'équilibre, le tiers de l'ester a été transformé. En déduire la constante d'équilibre.
- Si l'on part d'un mélange contenant n moles d'eau par mole d'ester, calculer la fraction d'ester hydrolysée. Quelle doit être la valeur de n pour que 99% de l'ester soit transformé.

### Exercice 4

A température élevée, l'éthane se dissocie selon :  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ .

Entre 900 et 1000 K, pour la dissociation,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  peuvent être considérés constants. A 920K,  $\Delta H^\circ(920) = 102 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r G^\circ(920) = 20,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- Calculer à 920 K la valeur de  $K^\circ$  et la fraction molaire de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> sous 1 bar.
- Même question pour T=980 K. Pouvaient-on prévoir ce résultat ?

### Exercice 5

On considère l'équilibre :  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$  avec  $\Delta H^\circ = 92,5 \text{ kJ}$ .

(On considère  $\Delta H^\circ$  constant dans l'intervalle de température considéré).

Partant de proportions stoechiométriques d'azote et d'hydrogène, on obtient à l'équilibre 36% (en fraction molaire) d'ammoniac dans le mélange gazeux, sous la pression P = 300 bar et à la température de 450°C.

- En déduire la constante d'équilibre  $K^\circ$  à 450°C.
- En maintenant la température à 450°C, à quelle pression totale P' faut-il porter le mélange gazeux pour obtenir à l'équilibre 50% d'ammoniac ?
- En maintenant la pression à sa valeur P=300 bar, à quelle température T' doit-on porter la mélange pour obtenir de nouveau 50% d'ammoniac à l'équilibre ?

### Exercice 6

On considère l'équilibre :  $\text{A}(\text{s}) + \text{B}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{D}(\text{g}) + \text{E}(\text{g})$

- Calculer la variance quand A,B,D et E sont présents au départ. Comment réagit l'équilibre si on impose la pression totale P et la température ?
- Quelle est la variance quand on part d'une mole de A et une mole de B ? Peut-on imposer P et T ?

### Exercice 7

On considère l'équilibre :  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  à 800 K,  $P_{\text{eq}} = 0,2 \text{ bar}$ .

1 - On place du carbonate de calcium dans un récipient de 10 L, initialement vide. Déterminer  $P_{\text{CO}_2}$  en fonction de la quantité introduite.

2 - On place 0,05 mole de chaux vive dans le même récipient puis on ajoute du CO<sub>2</sub>. Déterminer P en fonction de la quantité de gaz introduite.

### Exercice 8

On considère l'équilibre de Boudouard :  $2 \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ .

A 873 K, la constante est  $K=14,56$  et  $\Delta_r H^\circ = -179,75 \text{ kJ/mol}$ .

1 - Quel est l'état d'équilibre en partant de 2 moles de CO ?

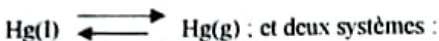
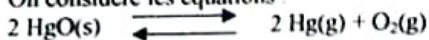
2 - Comment réagit l'équilibre (sens des variations puis nouvel état) quand on augmente la température à 923K.

3 - Comment réagit ce nouvel équilibre à une augmentation de pression P ? Déterminer la pression nécessaire pour ramener les fractions molaires à leur état initial.

4 - Comment réagit cet équilibre à l'addition de à P de CO ? de CO<sub>2</sub> ? de N<sub>2</sub>.

### Exercice 9.

On considère les équations :



Système A : HgO(s), Hg(g), O<sub>2</sub>(g).

Système B : HgO(s), Hg(l), Hg(g), O<sub>2</sub>(g).

1 - Calculer les variances V<sub>A</sub> et V<sub>B</sub> ; conclusion ?

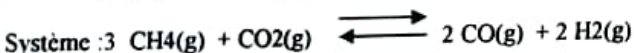
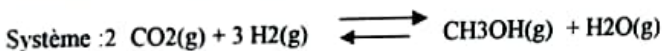
2 - Quelles sont les conséquences sur A si :

➤ à T, on augmente le volume ?

➤ à T, V, on ajoute dn moles de HgO, O<sub>2</sub>, Hg(g).

### Exercice 10

Dans les trois système, l'état d'équilibre est obtenu, dans chaque réacteur, en introduisant uniquement les réactifs en proportions quelconques. :



1 - Calculer la variance de chaque système à l'équilibre.

2 - Déterminer l'effet sur ces équilibres :

a) d'une augmentation isotherme de la pression ;

b) de l'introduction à température et pression constante, d'un réactif inactif gazeux.

c) De l'introduction dans chacun des système, soit de dihydrogène soit de dioxyde de carbone :

- à température et volume constants ;

- à température et pression constante.